

⑪ 特許公報 (B2) 昭60-33539

| | | | |
|-----------------------|-------|---------|----------------------|
| ⑥Int.Cl. ¹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑩⑪公告 昭和60年(1985)8月3日 |
| B 01 J 27/198 | | 7059-4G | |
| C 07 C 51/21 | | 8318-4H | |
| | 57/05 | 6464-4H | |
| // C 01 B 25/45 | | 7508-4G | 発明の数 2 (全8頁) |

④発明の名称 酸化用触媒およびその調製法

| | |
|---------------------|------------------|
| ⑪特 願 昭56-56238 | ⑩公 開 昭57-171443 |
| ⑪出 願 昭56(1981)4月16日 | ⑩昭57(1982)10月22日 |

| | |
|-------------------|------------------|
| ⑫発明者 植嶋 陸男 | 西宮市奥畠6-134-604 |
| ⑫発明者 北田 律男 | 高槻市城東町3-6 |
| ⑫発明者 高橋 由幸 | 吹田市中の島町4-10 川面寮内 |
| ⑫発明者 永井 敦雄 | 吹田市新芦屋上27番E-201 |
| ⑫出願人 日本触媒化学工業株式会社 | 大阪市東区高麗橋5丁目1番地 |

| | |
|------------|--|
| ⑬代理人 山口 剛男 | |
| 審査官 松本 悟 | |

| | |
|-----------------------------|----------------------|
| ⑭参考文献 特開 昭49-134624 (JP, A) | 特開 昭50-37717 (JP, A) |
| 特開 昭51-130694 (JP, A) | 特開 昭55-2619 (JP, A) |

1

2

⑤特許請求の範囲

1 ヘテロポリ酸がモリブドリン酸またはその一部置換体でX線回折線(対陰極Cu-K α)において 2θ が約26.2、約10.5、約21.3および約30.3度付近であるほぼ塩の結晶構造を有するヘテロポリ酸を含む触媒組成物で、

一般式

$P_aMo_bV_cX_dO_e$ (ここでPはリン、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Xはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムの中から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を示す。また添字a、b、c、d、eはそれぞれ各元素の原子比を表わし、b=12のときa=0.1~3.0、c=O~6.0、d=0.05~10、eは各元素の原子価および原子比により定まる数値をとる。) 15 で表わされる、炭素数4の不飽和炭化水素および/またはアルコールおよび/または飽和脂肪族アルデヒドおよび/または不飽和脂肪族アルデヒドの気相酸化用触媒。

2 下記一般式で表わされる組成物中に含まれる 20 ヘテロポリ酸化合物を含窒素ヘテロ環化合物の存在下に調製することを特徴とする、炭素数4の不

飽和炭化水素および/またはアルコールおよび/または不飽和脂肪族アルデヒドおよび/または不飽和脂肪族アルデヒドの気相酸化用触媒の調製法。

一般式

$P_aMo_bV_cX_dO_e$ (ここでPはリン、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Xはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムの中から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を示す。また添字a、b、c、d、eはそれぞれ各元素の原子比を表わし、b=12のときa=0.1~3.0、c=O~6.0、d=0.05~10、eは各元素の原子価および原子比により定まる数値をとる。)

発明の詳細な説明

15 本発明は酸化用触媒およびその調製法に関する。くわしく述べると、本発明は炭素数4の不飽和炭化水素たとえばイソブチレン、炭素数4のアルコールたとえばターシャリブタノール、炭素数4の飽和脂肪族アルデヒドたとえばイソブチルアルデヒドまたは炭素数4の不飽和脂肪族アルデヒドたとえばメタクロレインを接触気相酸化し、対応する酸化物たとえばメタクリル酸を製造するた

めのヘテロポリ酸触媒およびその調製法に関する。

ヘテロポリ酸はその強い酸性と酸化力とから固体酸化触媒として注目され近年その応用のための技術開発が広く行なわれている。とくにヘテロポリモリブデン酸の化合物は強い酸化剤となり他の化合物を容易に酸化し、それ自体は還元されるが適当な酸素源の存在下で容易に再酸化されることから気相酸化用触媒としての能力が高く評価されその分野における研究開発が活発になされてい

る。

イソブチレン、スペントBB、ターシヤリブタノールおよびイソブチルアルデヒドのいずれかを原料としてメタクリル酸を製造する方法にこのヘテロポリ酸化合物が多く用いられ、とくにイソブチレンあるいはターシヤリブタノールからメタクリル酸を製造する分野において研究が盛んである。

イソブチレンあるいはターシヤリブタノールを原料としてメタクリル酸を気相酸化で製造する方法においては2段強化工程が数多く提案されている。すなわち、イソブチレンあるいはターシヤリブタノールを触媒上で気相酸化せしめてメタクロレインを製造する第一段目工程、さらにメタクロレインを触媒上で気相酸化せしめてメタクリル酸を製造する第二段目工程からなる製造法が一般的であり、この2段目の工程において触媒としてヘテロポリ酸の一種であるヘテロポリモリブデン酸化合物の使用が数多く提案されている。しかしながらヘテロポリモリブデン酸化合物は気相酸化において強い酸化活性を有することを特徴としてはいるが反面その強い酸化力の故に目的生成物が更に酸化される逐次反応がおこりやすく目的生成物を選択性よくかつ收率よくえることが困難であるという欠点を有している。そして又ヘテロポリ酸化合物は、実用触媒という点から見れば触媒の成型性、機械的強度がひじょうに悪く、強度を増す種々の製法を取つた場合、一般的に收率が悪くなり、工業触媒として十分耐えうる強度を持ちかつ收率も十分満足なものを得るということが困難であつた。近年このヘテロポリモリブデン酸化合物について多くの研究がなされているが工業的に実用化されるに十分な触媒は見い出されていない。

ヘテロポリモリブデン酸の化合物あるいはリ

ン、モリブデンを主成分として他の元素を加えたものを触媒とし、たとえばメタクロレンの気相酸化を行なつた例としては特開昭50-82013号、特開昭52-62220号、特開昭52-122317号、特開昭53-31615号各公報などの報告がある。しかしながら、目的物であるメタクリル酸の收率は低く工業的生産にとつて満足できるものではない。

本発明者らは、上記ヘテロポリ酸化合物の1つであるモリブドバナドリン酸触媒の構造とメタクリル酸生成のための活性、選択性および触媒の強度について研究を重ねた結果、含窒素ヘテロ環化合物の存在下に調製されたほぼ塩の結晶構造を持つリン、モリブデン、バナジウムおよび酸素からなるヘテロポリ酸にナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムの中から選ばれた一種又はそれ以上の元素を加えたヘテロポリ酸化合物を触媒に用い、たとえばメタクロレンの気相酸化をおこなつたところメタクリル酸の選択性、收率ともひじょうにすぐれしており、しかも触媒強度もひじょうに改善されると共に連続反応において経時的変化もほとんどないことが見出され、ここに気相酸化用反応に有利な触媒およびその調製法を完成するに至つた。

すなわち本発明は、一般式 $P_aMo_bV_cX_dO_e$ (ここでPはリン、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Xはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムの中から選ばれる一種又はそれ以上の元素、Oは酸素を示す。また添字a、b、c、d、eはそれぞれ各元素の原子比を表わし、b=12のときa=0.1~3.0、好ましくは0.1~2.0、より好ましくは0.5~1.5、c=0~6.0、好ましくは0.1~4.0、より好ましくは0.1~2.5、d=0.05~10、好ましくは0.05~6.0、より好ましくは0.1~3.0、eは各元素の原子価および原子比により定まる数値である。)で表わされる触媒組成物であり、含窒素ヘテロ環化合物の存在下に調製することにより、触媒組成物中にはぼ塩構造を持つモリブドリン酸またはその一部置換体を含有することを特徴とする炭素数4の不飽和炭化水素および/またはアルコールおよび/または飽和脂肪族アルデヒドおよび/または不飽和脂肪族アルデヒドの気相酸化用触媒およびその調製法に関する。

以下、さらにくわしく本発明を説明する。

本発明において使用される含窒素ヘテロ環化合物は、ヘテロポリ酸と塩を形成するものでしかも脱離可能な化合物が挙げられる。とくに好ましい含窒素ヘテロ環化合物としてはピリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリミジンまたはこれらの誘導体であり、とくに、これら化合物の硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩といった無機塩類の使用は触媒調製時の悪臭発生防止や、これら化合物の回収再使用という面で推奨しうる。

上記特定の含窒素化合物以外の化合物、たとえばメチルアミン、エチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン類などの脂肪族アミンあるいはヒドラジン、エチレンジアミンなどのポリアミンは触媒調製時ヘテロポリ酸による分解反応が起つたりして目的とするほぼ塩の結晶構造を有する遊離のヘテロポリ酸とはならず、えられる触媒の活性も選択性もすぐれたものとはならない。

また触媒原料物質としては種々のものが使用できる。モリブデン化合物としてはたとえば三酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム、バラモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸など、バナジウム化合物としてはたとえば五酸化バナジウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸アンモニウム、シユウ酸バナジル、硫酸バナジルなど、リン化合物としてはたとえばリン酸、リン酸水素二ナトリウム、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウムなどである。またX成分としてはそれぞれの元素の水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物などの中からえらばれる。

ほぼ塩の結晶構造を有するモリブドバナドリン酸の調製に対する含窒素ヘテロ環化合物の作用をたとえばピリジンの場合について述べる。公知の方法で調製した原子比でP:Mo:V=1:11:1で表わされるモリブドバナドリン酸は水溶性の化合物でX線回折(対陰極Cu-K α)測定の結果ではその回折線は2θ=8.9、26.8および27.1度等に表われ、とくに10度以下の回折線の強度はひじように大きいものである。モリブドバナドリン酸を水に溶かすと赤褐色の溶液となるが、これにピリジンを添加していくと橙黄色の結晶が生成してくる。水相が無色透明になるまでピリジンを加えた後結晶を分取し、さらにこの結晶を窒素気流中200~600°Cの高温で処理すると濃紺の還元色に変

化しこれを空気中再び100~400°Cの高温で処理すると黄緑色の結晶となる。この結晶の赤外線吸収スペクトルの測定結果ではピリジンおよびピリジニウムに帰属される吸収はなくモリブドバナドリン酸の特性吸収のみであつた。X線回折の測定結果では2θ=約26.2、約10.5、約21.3および約30.3度等に回折線が現われ、とくに26.2度付近の回折線強度はひじように強く出発物質である遊離のモリブドバナドリン酸とは異なつた回折線を示し、モリブドバナドリン酸のナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属塩、あるいはアンモニウム塩などとよく似た回折線図であつた。そしてまたこの結晶は水によく溶け、この水溶液を蒸発乾燥後X線回折を測定したところ2θ=約8.9、約26.8および約27.1度に回折線が変化しており出発物質である遊離のモリブドバナドリン酸の回折図にひじように近いものであつた。

のことからピリジンは遊離のモリブドバナドリン酸の結晶構造をそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などにひじように近い構造にかえる作用を有すると考えられる。またピリジン以外の本発明記載の含窒素ヘテロ環化合物についてもピリジンと同じような作用が認められた。

本発明による触媒の調製法は、たとえば含窒素ヘテロ環化合物がピリジンの場合について述べると、公知の方法でえられたモリブドバナドリン酸を水に溶解しそこにピリジンを加え水に不溶性の結晶をえる。もしくはモリブデン、バナジウムおよびリンそれぞれの水溶性の化合物を用い、それらをピリジンを含む水溶液中に溶解し溶液を酸性に調整後水に不溶性の結晶をえる。この結晶のX線回折線および赤外線吸収スペクトルにおける結果からこの結晶はモリブドバナドリン酸の有する解離性プロトンがピリジンの窒素原子と結合したモリブドバナドリン酸のピリジニウム塩と考えられる。

またこの結晶の生成に消費されるピリジンはモリブドバナドリン酸に対し3~5倍モルないしそれ以上の量であることがわかつたが、これはピリジンがヘテロポリ酸に吸着する分もあることを示すものである。すなわち、この目的とする結晶の生成には、消費されるピリジン量はモリブドバナドリン酸の3~5倍モルないしそれ以上あつた方

が好ましいことがわかつた。またこの結晶は公知の方法でえられるこの種のヘテロポリ酸のアルカリ金属塩やアンモニウム塩とくらべて粒子径が大きく、従来この種のヘテロポリ酸塩がけんぞく状で済過するのが困難であつたのにくらべ容易に済過でき触媒調製上きわめて大きな有利性を有する。

かくしてえられた不溶性の結晶にナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムの中から選ばれる一種またはそれ以上の元素の化合物を加え成型した後、さらに不活性ガスたとえば窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガスなどまた還元ガスたとえば炭化水素（メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンなど）、一酸化炭素などの雰囲気中200～600°Cの範囲で常圧もしくは減圧下ピリジンを完全に脱離せしめ、さらに必要に応じて空気気流中100～400°Cの範囲で活性化をおこない触媒とする。また成型後の触媒物質を空気気流中で室温より400°Cまで昇温し触媒としてもよい。

この触媒はモリブドバナドリン酸のアルカリ金属塩と先に述べた塩構造に近い構造をもつた遊離のモリブドバナドリン酸の共存物と考えられる。X線回折の測定結果からでは両者ともほとんど同じ回折線を示すため明確な識別は困難であるが、通常の遊離のモリブドバナドリン酸のX線回折ピークがほとんど認められず、しかも原子比組成での遊離酸の存在が認められるからである。

この触媒はたとえばメタクロレインの気相酸化によるメタクリル酸の製造に用いた場合、その選択性、収率ともピリジン処理をほどこさない触媒にくらべ非常にすぐれ、あわせて触媒寿命の長いことを発見するに至つた。しかもこの触媒は性能がよいばかりでなく含窒素ヘテロ環化合物を用いることにより触媒の成型性、機械的強度、さらに調製時の再現性がひじょうに良いことも同時に発見したのである。

またメタクロレイン以外の原料たとえばイソブチレン、ターシヤリーブタノールあるいはイソブチルアルデヒドのいずれを用いた場合でも、先と同様活性およびメタクリル酸への収率が向上することが認められた。

本発明における調製法に含窒素ヘテロ環化合物を用いない場合には、調製時の結晶済過および成

型も困難であり、たとえば打錠成型しても機械的強度、粉化度ともひじょうに悪く、また成型助剤を添加し打錠成型した場合強度、粉化度ともわずかに改良されるものの性能面での低下が大きく実用触媒としてとうてい使用できないものであり、本発明における含窒素ヘテロ環化合物の効果がいかに大きいかがわかる。

本発明によるこれらの効果は含窒素ヘテロ環化合物によるヘテロポリ酸の結晶構造および触媒の表面構造の変化、さらにX成分元素の導入による相刺的な効果と考えられる。

この触媒は性能が良いばかりでなくそれ自体成型性もよくまた機械的強度も強く無担体でも使用できるが、酸化反応に使用した場合の触媒層での除熱効果を考えれば担体の使用も可能である。担体としては一般的には不活性なたとえばシリカ、アルミナ、セライト、シリコンカーバイドなどが好ましいがこれらに限定されるものではない。本発明による触媒の調製時に少量のアルカリ土類金属の化合物を添加して触媒物質を得、これを該酸化用触媒とすることもできる。また本発明による触媒は硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムなどのアンモニウム塩類を添加して調製されることによりさらに触媒性能の向上も計られる。

本発明の調製法において、含窒素ヘテロ環化合物の使用時期は先に述べた例のほかモリブドバナドリン酸にX成分元素の化合物を添加した後に加える場合、あるいは触媒原料物質すべてを水溶液中で混合する段階で加える場合のいずれでもさしつかえない。また使用量は用いる含窒素ヘテロ環化合物中の窒素原子の数にもよるが零を含まない零以上からモリブドバナドリン酸をベースとして20倍モルの範囲で用いることができ、好ましくは1～10倍モルの範囲である。

本発明による触媒を気相酸化に用いるに際し、原料としては炭化水素たとえばイソブチレン、スペントBBなど、アルコールたとえばターシヤリーブタノール、アルデヒドたとえばメタクロレイン、イソブチルアルデヒドなど、あるいは炭化水素、アルコールなどを酸化してアルデヒドたとえばメタクロレインなどを生成せしめてなる反応ガスのいずれかを用いる。原料ガスはこれらのいずれかに分子状酸素を混合して用いる。

酸素源としては工業的には空気が有利である。その他希釈剤としては不活性ガスたとえば窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴンなど酸化炭素、水蒸気などを用いることができるが、とくに水蒸気の使用は副生成物の生成をおさえ目的生成物の收率向上には有利なものである。

酸化反応において対象とされる原料濃度は0.5～10容量%の範囲が好ましい。また原料に対する酸素の容量比は0.5～10の範囲で、好ましくは1～5の範囲である。原料ガスの空間速度は100～*10

$$\text{転比率} = \frac{\text{消費アルデヒド、炭化水素またはアルコールのモル数}}{\text{供給アルデヒド、炭化水素またはアルコールのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率} = \frac{\text{生成アルデヒドまたは脂肪酸のモル数}}{\text{消費アルデヒド、炭化水素またはアルコールのモル数}} \times 100$$

$$\text{単流収率} = \frac{\text{生成アルデヒドまたは脂肪酸のモル数}}{\text{供給アルデヒド、炭化水素またはアルコールのモル数}} \times 100$$

実施例 1

三酸化モリブデン144.0g、五酸化バナジウム8.27gおよびリン酸(85重量%)10.5gを水1ℓに加え24時間加熱還流した。えられた赤褐色の溶液を沪過し不溶性固体を沪別した後濃縮し赤褐色の結晶をえた。この結晶のX線回折、螢光X線分析、赤外線吸収スペクトルによる測定結果からこの結晶はP:Mo:Vが原子比ではほぼ1.09:12:1.09なる組成のモリブドバナドリン酸であることを確認した。えられた結晶を乾燥し、そのうちの81.0gを水200mlに溶かしそこへピリジン20gおよび硝酸セシウム0.81gを50mlの水に溶かした水溶液を加え攪拌しながら加熱濃縮した。えられた橙黄色粘土状物質を5mmφ×5mmℓの円柱型に成型し150℃で乾燥後窒素気流中430℃で3時間焼成し、つづいて空気気流中400℃で3時間焼成し酸素を除く原子比でP:Mo:V:Cs=1.09:12:1.09:0.1なる組成の触媒酸化物をえた。

X線回折の測定結果では2θ=26.2、10.5、35.21.3、30.3および18.4度付近等に回折線が認められほぼ塩構造を持つモリブドバナドリン酸と一部そのセシウム塩よりなるものと認められた。

なお、この触媒は成型性もよくまた圧縮破壊強度も3.0g/ペレット以上であり十分な機械的強度をもつたものであつた。

この触媒50mlを内径25mmφのステンレス製U字管に充填し260℃の溶融塩浴中に浸漬し該管内に容量比でメタクロレイン:酸素:窒素:水=1:

*5000hr⁻¹の範囲で、好ましくは500～2000hr⁻¹の範囲が適当である。

本発明による触媒を用いるに際し反応装置は一般に固定床の形式で用いるが、流動床、移動床のいずれの形式においても用いることができる。

以下、本発明による触媒の調製法およびそれを用いての反応例を具体的に説明するが、実施例および比較例中の転化率、選択率、単流収率についてはつきの定義に従がうものとする。

5:34:10の原料混合ガスを空間速度1000hr⁻¹で通じ続反応をおこない100時間および1000時間経過時点での反応結果を表1に示した。

比較例 1

実施例1において使用したピリジンの量を零(ゼロ)としました窒素気流中430℃で3時間焼成する脱ピリジンの工程を省略した以外は実施例1と同様の調製をおこない酸素を除く原子比でP:Mo:V:Cs=1.09:12:1.09:0.1なる組成の触媒酸化物をえた。

X線回折の測定結果では2θ=8.9、26.1、10.5、30.3および18.4度付近に回折線が認められ、8.9度付近の遊離のモリブドバナドリン酸による回折線強度が比較的大きいものであつた。

なお、この触媒は成型性がひじょうに悪く打鍛成型したものでも圧縮破壊強度は0.5kg/ペレット以下とひじょうに悪かつた。

この触媒を用い実施例1と同じ条件で反応を行ない表2に示す結果をえた。

実施例 2

実施例1において使用したピリジンを同量のペリジンにかえ、また使用した硝酸セシウム量を8.12gとした以外は実施例1と同様の調製をおこない酸素を除く原子比でP:Mo:V:Cs=1.09:12:1.09:1なる組成の触媒酸化物をえた。

X線回折の測定結果では2θ=26.3、10.6、21.4、30.4および18.4度等付近に回折線が認めら

11

れた。またこの触媒の圧縮破壊強度は3.0kg/ペレット以上あつた。

この触媒を用い実施例1と同じ条件で反応を行ない表1に示す結果をえた。

実施例 3

実施例1において使用したピリジンをビペラジン6水塩にかえ、またその使用量を12gとしまた硝酸セシウムの量を8.12gとかえた以外は実施例1と同様の調製をおこない、酸素を除く原子比でP:Mo:V:Cs=1.09:12:1.09:1なる組成の触媒酸化物をえた。X線回折の測定結果では $2\theta=26.3, 10.6, 21.4, 30.4$ および18.4度等付近に回折線が認められた。またこの触媒の圧縮強度は3.0kg/ペレット以上あつた。

この触媒を用い実施例1と同じ条件で反応を行ない表1に示す結果をえた。

実施例 4

加熱した水200mlにパラモリブデン酸アンモニウム88.3gとメタバナジン酸アンモニウム4.87gを溶解し攪拌した。この溶液にピリジン20gとリン酸(85重量%)6.25gを加えつづいて硝酸55.2gと硝酸セシウム8.12gを50mlの水に溶かした溶液を加え攪拌しながら加熱濃縮した。えられた粘土状物質を5mmφ×5mmℓの円柱型に成型し250℃で乾燥後窒素気流中450℃で4時間焼成しつづいて空気気流中400℃で2時間焼成し酸素を除く原子比でP:Mo:V:Cs=1.3:12:1:1なる組成の触媒酸化物をえた。X線回折の測定結果では $2\theta=26.2, 10.5, 21.3, 30.3$ および18.4度等付近に回折線が認められた。

またこの触媒の圧縮破壊強度は3.0kg/ペレット以上あつた。

この触媒を用い実施例1において反応温度を280℃とかえた以外は同じ条件で反応をおこない表3に示す結果をえた。

比較例 2

実施例4において使用したピリジンの量を零(ゼロ)とかえた以外実施例4と同様に調製をおこない酸素を除く原子比でP:Mo:V:Cs=1.3:12:1:1なる組成の触媒酸化物をえた。なおこの触媒は成型性がひじょうに悪く圧縮破壊強度は0.5kg/ペレット以下であつた。

この触媒を用い実施例1において反応温度を280℃とかえた以外は同じ条件で反応をおこない

12

表2に示す結果をえた。

実施例 5

加熱した水200mlにパラモリブデン酸アンモニウム88.3gとメタバナジン酸アンモニウム5.36gを溶解し攪拌した。この溶液にピリジン20gとリン酸(85重量%)5.28gを加えつづいて硝酸(比重1.38)40mlを加えると橙黄色の結晶が生じた。この結晶を沪過し再び水100ml中に分散させた。ここに水酸化ルビジウム5.12gを水50mlに溶かし10た溶液を加え攪拌しながら加熱濃縮した。えられた粘土状物質を5mmφ×5mmℓの円柱型に成型し250℃で乾燥後窒素気流中450℃で4時間焼成しつづいて空気気流中400℃で2時間焼成し酸素を除く原子比でP:Mo:V:Rb=1.1:15:1.2なる組成の触媒酸化物をえた。

X線回折の測定結果は実施例4の触媒にひじょうに近いものであつた。またこの触媒は3.0kg/ペレット以上の圧縮破壊強度をもつものであつた。

この触媒を用い、実施例1において反応温度を290℃とかえた以外は同じ条件で反応を行ない表3に示す結果をえた。

実施例 6

実施例5において、水酸化ルビジウム水溶液を加える段階でさらに硝酸アンモニウム7.0gを添加した以外は同様に調製をおこなつて酸素を除く原子比でP:Mo:V:Rb=1.1:12:1.1:1.2なる組成の触媒をえた。

この触媒を用い反応温度を290℃とかえた以外30実施例1と同じ条件で反応をおこない100時間経過時点で表3に示す結果をえた。

実施例 7~9

実施例4の調製法に従がい使用する含窒素ヘテロ環化合物の種類をピリジンおよびビペリジンとし、また用いるメタバナジン酸アンモニウムおよびリン酸の量を変化させ、そしてX成分としては硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、水酸化ルビジウムおよび硝酸タリウムの中から選ばれる一種またはそれ以上とし、表3に示す組成の触媒を調製した。

これらの触媒を用い反応温度をかえた以外は実施例1と同じ条件で反応をおこない100時間経過時点で表3に示す結果をえた。

実施例 10

実施例4において、硝酸セシウムを硝酸カリウムと硝酸ストロンチウムの混合にかえまたその量をおののおの4.21gおよび3.53gとかえた以外は同様に調製をおこない、酸素を除く原子比でP:Mo:V:K:Sr=1.3:12:1:1:0.4なる組成の触媒酸化物をえた。この触媒を用い反応温度を260°Cとかえた以外は実施例1と同じ条件で反応をおこない100時間経過時点を表3に示す結果をえた。

実施例 11

実施例4において使用した硝酸セシウムの量を4.06gとかえた以外同様の調製をおこない酸素を除く原子比でP:Mo:V:Cs=1.3:12:1:0.5なる組成の触媒酸化物をえた。この触媒を用い実施例1の反応において用いた原料メタクロレンをイソブチルアルデヒドにかえまた反応温度を270°Cとかえた以外は同じ条件で反応をおこない100時間経過時点を表4に示す結果をえた。なおメタクロレン単流収率は供給イソブチルアルデヒドのモル数に対する生成メタクロレンのモル数の百分率で表わした。

| | |
|---------------|-------|
| 反応温度 | 270°C |
| イソブチルアルデヒド転化率 | 100% |
| メタクリレ酸単流収率 | 65.7% |
| メタクロレン単流収率 | 11.4% |

比較例 3

実施例11において使用したピリジンの量を零(ゼロ)とした以外は同様の調製をおこない酸素を除く原子比でP:Mo:V:Cs=1.3:12:1:0.5なる組成の触媒酸化物をえた。この触媒を用い実施例11と同じ条件で反応をおこなつた結果は次のようであつた。なおメタクロレン単流収率

は実施例11の定義に従がつた。

| | |
|---------------|-------|
| 反応温度 | 270°C |
| イソブチルアルデヒド転化率 | 100% |
| メタクリル酸単流収率 | 43.9% |
| メタクロレン単流収率 | 12.7% |

実施例 12

実施例1においてピリジン20gの代わりにピリミジン10.0gを用いる以外は同様に調製した触媒を用い、かつ反応に用いた原料のメタクロレンをイソブチレンにかえて反応をおこなつた。なお反応温度については250°C、原料混合ガスの容量比をイソブチレン:酸素:窒素:水=1:5:29:15と変えた以外は同様にして反応をおこない表4に示す結果をえた。なお表中メタクロレン選択率は反応した原料物質のモル数に対する生成メタクロレンの生成モル数の百分率を示したものである。

比較例 4

実施例12の反応において使用した触媒(実施例1の触媒)を比較例1による触媒にかえた以外は同様にしてイソブチレンの酸化をおこない表5に示す結果をえた。

実施例 13

実施例12において反応に用いた原料イソブチレンをターシャリーブタノールに変えた以外は同様の条件で反応をおこない、ターシャリーブタノールの酸化をおこなつて表4の結果をえた。

比較例 5

実施例8において用いた触媒(実施例1の触媒)を比較例1による触媒にかえた以外は同様にしてターシャリーブタノールの酸化をおこない表5に示す結果をえた。

表 1

| 実施例 | 触媒組成(原子比) | | | | 使用した含 窒素ヘテロ 環化合物 | 反応温度 (°C) | 反応経過 時間 (時間) | メタクロレン 転化率 (%) | メタクリル 酸選択率 (%) | メタクリル 酸単流収率 (%) |
|------|-----------|-----|------|---------------------|------------------------|--------------|--------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| | P | Mo | V | X | | | | | | |
| 実施例1 | 1.09 | 1.2 | 1.09 | C _s =0.1 | ピリジン | 260 | 100 | 92.9 | 85.7 | 79.6 |
| | | | | | | | 1000 | 91.5 | 85.8 | 78.5 |
| 実施例2 | 1.09 | 1.2 | 1.09 | C _s =1 | ピベリジン | 260 | 100 | 92.6 | 84.2 | 78.0 |
| | | | | | | | 1000 | 91.8 | 85.1 | 78.1 |
| 実施例3 | 1.09 | 1.2 | 1.09 | C _s =1 | ピベラジン | 260 | 100 | 94.1 | 83.1 | 78.2 |
| | | | | | | | 1000 | 91.9 | 84.0 | 77.2 |

表 2

| 比較例 | 触媒組成(原子比) | | | | 使用した含 窒素ヘテロ 環化合物 | 反応温度 (℃) | 反応経過 時間 (時間) | メタクロレ イン転化率 (%) | メタクリル 酸選択率 (%) | メタクリル 酸単流収率 (%) |
|-------|-----------|----|------|-------------|------------------------|-------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | P | Mo | V | X | | | | | | |
| 比較例 1 | 1.09 | 12 | 1.09 | $C_s = 0.1$ | なし | 260 | 100 | 78.6 | 75.4 | 59.3 |
| | | | | | | | 1000 | 72.5 | 70.8 | 51.3 |
| 比較例 2 | 1.3 | 12 | 1 | $C_s = 1$ | なし | 280 | 100 | 86.4 | 73.9 | 63.8 |
| | | | | | | | 1000 | 81.3 | 69.7 | 56.7 |

表 3

| 実施例 | 触媒組成(原子比) | | | | 使用した含 窒素ヘテロ 環化合物 | 反応温度 (℃) | 反応経過 時間 (時間) | メタクロレ イン転化率 (%) | メタクリル 酸選択率 (%) | メタクリル 酸単流収率 (%) |
|--------|-----------|----|-----|--------------------------|------------------------|-------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | P | Mo | V | X | | | | | | |
| 実施例 4 | 1.3 | 12 | 1 | $C = 1$ | ピリジン | 280 | 100 | 93.8 | 86.4 | 81.0 |
| | | | | | | | 1000 | 92.9 | 86.6 | 80.5 |
| 実施例 5 | 1.1 | 12 | 1.1 | $Rb = 1.2$ | ピリジン | 290 | 100 | 93.5 | 84.6 | 79.1 |
| | | | | | | | 1000 | 92.6 | 84.9 | 78.6 |
| 実施例 6 | 1.1 | 12 | 1.1 | $Rb = 1.2$ | ピリジン | 290 | 100 | 92.2 | 86.8 | 80.0 |
| 実施例 7 | 1.5 | 12 | 2 | $K = 1.5$ | ピベリジン | 270 | 100 | 94.6 | 84.1 | 79.6 |
| 実施例 8 | 1.1 | 12 | 0.5 | $Rb = 0.5$ $Tl = 0.7$ | ピリジン | 290 | 100 | 92.8 | 87.3 | 81.0 |
| 実施例 9 | 1.3 | 12 | 2 | $Na = 0.5$ $Rb = 1.5$ | ピリジン | 280 | 100 | 95.1 | 84.4 | 80.3 |
| 実施例 10 | 1.3 | 12 | 1 | $K = 1$ $Sr = 0.4$ | ピベリジン | 260 | 100 | 93.3 | 86.2 | 80.4 |

表 4

| 実施例 | 使用した含 窒素 ヘテロ 環化合物 | 反応に使用 した原料 | 反応温度 (℃) | 原料転 化率(%) | メタクリル 酸選択率(%) | メタクロレ イン選択率(%) | メタクリル酸 単流収率(%) |
|--------|----------------------------|----------------|-------------|--------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 実施例 12 | ピリミジン | イソブチレン | 250 | 85.1 | 41.8 | 30.2 | 35.6 |
| 〃 13 | ピリミジン | ターシヤリ ブタノール | 250 | 88.2 | 51.3 | 23.4 | 45.2 |

表 5

| 比較例 | 使用した含 窒素 ヘテロ 環化合物 | 反応に使用 した原料 | 反応温度 (℃) | 原料転 化率(%) | メタクリル 酸選択率(%) | メタクロレ イン選択率(%) | メタクリル酸 単流収率(%) |
|-------|----------------------------|----------------|-------------|--------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 比較例 4 | なし | イソブチレン | 250 | 68.2 | 34.5 | 16.8 | 23.1 |
| 〃 5 | なし | ターシヤリ ブタノール | 250 | 69.1 | 33.9 | 15.6 | 23.4 |